

На правах рукописи

Денисова Александра Петровна

**РОЛЬ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ
УДОБРЕНИЙ В СВЯЗЫВАНИИ И БИОДЕГРАДАЦИИ
ТОПЛИВНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВАХ**

03.00.16 - экология

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук**

Казань - 2009

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории
Химии окружающей среды
ГОУ ВПО "Казанский государственный университет
им. В.И. Ульянова-Ленина"

- Научный руководитель:** доктор биологических наук,
профессор Бреус Ирина Петровна
- Официальные оппоненты:** доктор биологических наук,
профессор Селивановская Светлана Юрьевна
- кандидат биологических наук,
доцент Зарипова Сания Кашафовна
- Ведущая организация:** ФГОУ ВПО "Казанский государственный
аграрный университет"

Защита диссертации состоится 19 февраля 2009 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета ДМ 212.081.19 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

Автореферат разослан "16" января 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат биологических наук, доцент _____ Р.М. Зелеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Химическое загрязнение почв является глобальной экологической проблемой; оно обычно сопровождается загрязнением сопредельных сред и имеет негативные последствия для здоровья человека, животных и растений. Среди нарушенных и деградированных почв особое место занимают почвы, загрязненные углеводородами (УВ), входящими в состав моторных топлив, промышленных растворителей и других нефтепродуктов. При классификации органических загрязнителей их выделяют в отдельную группу "топливных УВ". Важное общее свойство этой группы УВ - их низкая растворимость в воде (гидрофобность) и способность существовать в почве одновременно в виде паров, сорбированной, жидкой и водной фаз.

Загрязнение УВ существенно меняет экологическую обстановку в самой почве и приводит к глубокому изменению всех звеньев естественных биоценозов: комплекс почвенных микроорганизмов после кратковременного ингибирования отвечает на загрязнение повышением валовой численности; изменяются интенсивность почвенного дыхания и фотосинтезирующие функции высших растений, возникает опасность загрязнения грунтовых вод.

Концепция восстановления загрязненных почв предполагает максимальную мобилизацию внутренних ресурсов почвенной экосистемы на восстановление своих первоначальных функций [Исмаилов, Пиковский, 1988]. При этом решающую роль в деструкции УВ в почве имеет функциональная активность комплекса почвенных микроорганизмов, обеспечивающих их полную минерализацию. В большинстве случаев процессы естественной регенерации загрязненных почв идут медленно, поэтому для их стимуляции используют механические, физические, химические и биологические методы. Среди биологических методов восстановления (ремедиации) почв, загрязненных топливными УВ, в последнее время особое внимание привлекают биостимуляция (внесение в почву различных мелиорантов и удобрений) и фиторемедиация (использование устойчивых растений) [Pivetz, 2001; Collins, 2007; Lee et al., 2008]. Существенное влияние на эффективность процессов биодеградации УВ могут оказывать также сорбционные свойства почвенной среды [Maila, 2004; Stroud et al., 2007]; в этой связи особый интерес представляют природные материалы с выраженной сорбционной активностью.

Важным положением концепции восстановления почв является тот факт, что в разных почвенно-климатических условиях процессы трансформации УВ аналогичного типа в одних и тех же дозах происходят с разной скоростью. Поэтому для достижения эффективной ремедиации необходимо выявить механизмы самоочищения почвы; роль факторов, ускоряющих этот процесс; а также установить количественные критерии, характеризующие деструкцию УВ и изменение характеристик почвы и растительности, характерных для конкретного региона. Получить такие дан-

ные можно путем проведения модельных экспериментов, причем различия в химической природе УВ разных классов диктуют необходимость использования в качестве объектов в первую очередь индивидуальных УВ. Кроме того, изучение индивидуальных УВ позволяет существенно повысить достоверность экспериментальных данных по содержанию остаточных количеств поллютанта в почве. Между тем подавляющее большинство отечественных работ по биостимуляции и фиторемедиации выполнено для сырой нефти и нефтепродуктов [Гилязов, 2003; Киреева и др., 2008], а зарубежные авторы изучают биodeградацию индивидуальных УВ в основном на супесчаных почвах с малым содержанием органического вещества [Pegfumo et al., 2007; Thompson et al., 2008].

Целью работы являлась оценка эффективности природных материалов, азотного удобрения и их сочетания с растениями в отношении биodeградации топливных углеводов в выщелоченном черноземе.

Для достижения цели решали следующие **основные задачи**:

1. Изучить сорбционную активность местной цеолитсодержащей породы в отношении экзогенных алифатических и моноароматических углеводов в условиях различной влажности в сравнении с известными природными сорбентами и сопоставить величины их связывания минеральной породой и органическим сорбентом – местным торфом.

2. Установить в модельных лабораторных опытах характер влияния потенциальных биостимуляторов: цеолитсодержащей породы, торфа и минерального азотного удобрения - на скорость продуцирования углекислого газа - как параметра суммарной биологической активности загрязненного выщелоченного чернозема - и степень биodeградации н-тридекана, и выявить различия во влиянии цеолитсодержащей породы на биodeградацию алифатического н-тридекана и моноароматического п-ксилола.

3. В вегетационном опыте провести сравнительную оценку эффективности использования цеолитсодержащей породы и минерального азотного удобрения, а также их сочетания с культурными растениями с целью биостимуляции и фиторемедиации почвы, загрязненной н-тридеканом.

4. Выявить роль местных природных минеральных (цеолитсодержащая порода) и органических (торф) материалов, минерального азотного удобрения (аммиачная селитра) и устойчивых видов культурных растений (кукуруза, овес, горох) в биodeградации топливных углеводов в выщелоченном черноземе.

Научная новизна и теоретическая значимость.

Полученные результаты вносят вклад в концепцию восстановления суглинистых почв, загрязненных топливными углеводородами.

Определены сорбционные емкости минеральных и органических природных материалов (местной цеолитсодержащей породы (ЦСП), ЦСП США, местных бентонитовых глин и торфа) в отношении связывания топливных УВ. Установлено, что ЦСП и особенно торф сорбционно активны в

отношении УВ при сильном увлажнении среды (16-20%). Полученные результаты позволяют учитывать роль сорбции в биодоступности УВ в условиях различной влажности почвенной среды и получать информацию о влиянии сорбционных эффектов на токсичность загрязненной почвы в отношении почвенных микроорганизмов.

Установлена взаимосвязь сорбционной иммобилизации УВ и биологической активности почвы, определяющих эффективность деградации н-тридекана и п-ксилола в среднегумусном тяжелосуглинистом выщелоченном черноземе в присутствии ЦСП. Показано, что сорбционное связывание УВ местной ЦСП оказывает разнонаправленное действие на их биodeградацию: с одной стороны, ЦСП снижает биодоступность УВ, а с другой - уменьшает токсичность почвенной среды для микроорганизмов.

Выявлено, что при совместном использовании приемов биостимуляции (аммиачная селитра, 0,3 г N/кг) и фиторемедиации отсутствует положительное (дополнительное к эффекту аммиачной селитры) влияние выращивания растений кукурузы, овса и гороха на биологическую активность выщелоченного чернозема и биodeградацию н-тридекана при уровне загрязнения 1%.

Практическая значимость и реализация результатов исследований.

Результаты работы могут быть использованы при разработке технологий ремедиации, основанных на интенсификации процессов естественного самоочищения выщелоченного чернозема (типичной почвы нефтедобывающего и нефтеперерабатывающего региона Закамья РТ) с помощью природных материалов и удобрений.

Результаты исследований являются частью фундаментальной исследовательской темы гранта РФФИ и используются в учебном процессе КГУ и ТГГПУ при модернизации и разработке новых учебных программ, а также при создании в рамках гранта МНТЦ технологии восстановления почв, загрязненных УВ моторных топлив.

Связь темы диссертации с плановыми исследованиями. Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории Химии окружающей среды КГУ в соответствии с планом госбюджетной темы НИР КГУ № 01200609653 "Теоретические и экспериментальные аспекты взаимодействия геосорбентов с экзогенными углеводородами" и в рамках грантов РФФИ №06-04-49098 и МНТЦ #3419.2. Методика проведения лабораторных опытов отработана в ходе 4-х месячной научной стажировки А.П. Денисовой в Институте агробиотехнологии Венского университета естественных наук (Австрия, 2007 г.) в рамках полученного ею молодежного гранта Эрнста Маха "Альтернативные способы усиления биodeградации нефтяных углеводородов в почве".

Декларация личного участия автора. Автор провела анализ литературы, лично получила большинство экспериментальных данных, активно участвовала в анализе результатов и написании статей и тезисов.

Апробация. Результаты исследований были представлены и докладывались на Всероссийском конкурсе инновационных проектов по направлению "Рациональное природопользование" (Ярославль, 2005), 10-й Пущинской школе-конференции "Биология – наука 21-го века" (Пущино, 2006); Всероссийских научных конференциях: "Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах" (Анапа, 2006), "X Докучаевские молодежные чтения. Почвы и техногенез" (Санкт-Петербург, 2007); Международных научных конференциях: по природным цеолитам "Occurrence, Properties, and Utilization of natural Zeolites" (Сокорро, США, 2006), "Экология и биология почв: Проблемы диагностики и индикации" (Ростов-на-Дону, 2006), "Современные проблемы загрязнения почв" (Москва, 2007), "Экология биосистем: Проблемы изучения, индикации и прогнозирования" (Астрахань, 2007), "ConSoil 2008" (Милан, Италия, 2008); Европейском Международном конгрессе "EuroSoil 2008" (Вена, Австрия, 2008); а также ежегодно - на итоговых научных конференциях КГУ.

Работы А.П. Денисовой отмечены Дипломом за победу в 1 туре Всероссийского конкурса "Рациональное природопользование" (Ярославль, 2005), благодарственным письмом за активное участие в III Всероссийской научной конференции "Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах" (Анапа, 2006) и грамотой за лучший доклад на Всероссийской научной конференции "Докучаевские молодежные чтения России" (Санкт-Петербург, 2007).

Положения, выносимые на защиту.

1. Сорбционная емкость местных природных материалов (цеолитсодержащая порода, торф) является важным фактором, влияющим на биологическую активность среднегумусного тяжелосуглинистого выщелоченного чернозема, загрязненного топливными углеводородами, и может играть как положительную (стимуляция), так и негативную роль в их биodeградации в зависимости от типа сорбента и природы УВ.

2. Благоприятные изменения экологических условий в загрязненном н-тридеканом (1%) выщелоченном черноземе при внесении в почву материалов - потенциальных биостимуляторов заключаются в повышении суммарной биологической активности почвы (аммиачная селитра, ЦСП), нормализации кислотности среды (ЦСП), росте численности углеводородокисляющих микроорганизмов (аммиачная селитра). Аммиачная селитра и торф способствуют снижению содержания УВ в почве.

3. Совместное использование аммиачной селитры (0,3 г N/кг) и устойчивых растений кукурузы, овса и гороха в загрязненном 1% н-тридеканом выщелоченном черноземе не сопровождается усилением биodeградации в сравнении с действием только азотного удобрения.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 научных работ, из них 5 статей в центральных научных журналах, 7 - в сборниках материалов конференций и 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, научно-практических рекомендаций, списка литературы (198 источников, из них 115 иностранных). Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включает 21 рисунок и 13 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую и искреннюю признательность научному руководителю проф., д.б.н. Бреус И.П., к.х.н. Неклюдову С.А. за консультации при проведении экспериментов, ведущему инженеру Чистовой В.А. за помощь при проведении агрохимических анализов, а также всем коллегам и соавторам публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

ГЛАВА 1. Самоочищающая способность почв, загрязненных нефтяными и топливными углеводородами, и способы ее усиления (Обзор литературы)

Дана общая характеристика нефтяных и топливных УВ как приоритетных загрязнителей наземных экосистем, попадающих на поверхность почвы вследствие разнообразных причин, связанных с антропогенной деятельностью: проливов при добыче, переработке и транспортировке нефти и нефтепродуктов, аварий на предприятиях химической и нефтехимической промышленности, а также при эксплуатации бензоколонок, гаражей, военных полигонов и т.д. Проанализированы данные о токсичности почв, загрязненных УВ, для растений и почвенных микроорганизмов. Описаны процессы, ответственные за самоочищение почвенных экосистем, ключевым из которых является биodeградация. Охарактеризованы основные факторы, влияющие на биodeградацию нефтяных и топливных УВ в почве. Анализ многочисленных работ по восстановлению нефтезагрязненных почв выявил противоречивость результатов - одни и те же мероприятия в разных условиях приводят к неодинаковым последствиям, эти различия объясняются различными почвенно-климатическими условиями, в которых производились наблюдения. Отмечено, что очевидными преимуществами применения природных материалов с целью биостимуляции являются сочетание эффективности со способностью воздействовать одновременно на УВ разных классов; существенно меньшая зависимость от природно-климатических условий; безусловная экологичность; а также низкая стоимость затрат, простота и доступность приемов и средств, необходимых для их практической реализации.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследований

В качестве поллютантов в работе исследованы индивидуальные УВ – типичные представители УВ, входящих в состав распространенных мотор-

ных и дизельных топлив, а также бензиновой (алифатические н-гексан и изооктан, и моноароматические бензол, толуол и п-ксилол) и дизельной (н-тридекан) фракций нефти.

В связи с большей масштабностью загрязнения природной среды алифатическими УВ большинство опытов было проведено с н-тридеканом, молекулярный вес этого УВ наиболее близок к среднему значению молекулярно-массового распределения УВ моторных топлив.

Лабораторные и вегетационный опыты проводили на среднемощном среднегумусном тяжелосуглинистом выщелоченном черноземе, типичном для Закамья - региона интенсивной нефтедобычи и нефтепереработки в РТ. Агрохимические характеристики почвы: pH_{KCl} 5,5; $C_{орг}$ по Тюрину 3,7%; азот по Корнфилду, подвижный фосфор и обменный калий по Чирикову соотв. 161, 111 и 189 мг/кг. В качестве потенциальных биостимуляторов в этих опытах использовали местные природные материалы, минеральный и органический: ЦСП Татарско-Шатрашанского месторождения и торф (Мамадышский район РТ), а также минеральное азотное удобрение: наиболее часто применяемую в республике аммиачную селитру (NH_4NO_3 , производитель ООО "Менделеевсказот", Татарстан). В вегетационном опыте использовали культурные растения, районированные в Татарстане: представители семейства бобовых - горох посевной (*Pisum sativum* L., сорт "Варис"), и мятликовых - овес посевной (*Avena sativa* L., сорт "Лос 3") и кукурузу обыкновенную (*Zea mays* L., сорт "Катерина").

С целью выявления эффектов внесенных в почву материалов на биодеградацию УВ и восстановление биологической активности почвы проведены две серии лабораторных опытов с искусственным загрязнением почвы. В первой серии в качестве поллютантов использовали: моноароматический п-ксилол (опыт 1) и алифатический н-тридекан (опыт 2) в концентрации 2 вес.%. Схемы опытов включали варианты: 1. Почва (Контроль). 2. Почва + ЦСП (стерильный), 5 вес.%. 3. Почва + УВ. 4. Почва + УВ + ЦСП, 5 вес.%. Во второй серии (опыт 3) использовали н-тридекан в концентрации 1 вес.%; схема опыта: 1. Почва (Контроль). 2. Почва + стерильный торф, 5 вес.%. 3. Почва + NH_4NO_3 , 0,3 г N/кг. 4. Почва + УВ. 5. Почва + УВ + торф, 5 вес.%. 6. Почва + УВ + NH_4NO_3 , 0,3 г N/кг. В каждом опыте проводили по два отбора образцов почвы (3 и 6 недель). Вегетационный опыт проводили в вегетационном домике в естественных условиях (температура, освещение) в течение 7 недель (июнь-июль) на почве, загрязненной н-тридеканом в концентрации 1 вес.%. Схема опыта включала 16 вариантов с незагрязненной и загрязненной почвой - без растений и почвенных добавок; с добавлением ЦСП (5 вес.%) и NH_4NO_3 (0,3 г N/кг); с растениями кукурузы, овса и гороха; а также с сочетанием выращивания каждой культуры с внесением в почву ЦСП или NH_4NO_3 .

В сорбционных экспериментах изучали связывание УВ ЦСП и торфом, а также для сравнения – обогащенной цеолитами породой месторож-

дения St. Cloud, США (образцы были предоставлены проф. университета штата Нью-Мексико, США, Р. Бовманом) и местными бентонитовыми глинами Биклянского и Кошачковского месторождений. Измерение изотерм сорбции УВ проводили статическим методом парофазного газохроматографического анализа [Горбачук, 1998]. Изотермы сорбции аппроксимировали разработанным нами модифицированным уравнением полислойной сорбции Гугенхейма-Андерсена-Де Бура (МГАБ) [Breus et al., 2006] и уравнением Хилла [Perutz et al., 1998]. Средняя ошибка определения величин сорбции 3-5%. Для определения параметров сорбции использовали теоретическую модель полислойной сорбции Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [Brunauer et al., 1938]. Агрохимические характеристики почвы определяли в соответствии со стандартными методическими указаниями [Ягодин, 1987]; ее респираторную активность (интенсивность базального, V_{basal} , и субстрат-индуцированного, V_{SIR} , дыхания) оценивали газохроматографическим методом по скорости продуцирования CO_2 ; из соотношения этих величин рассчитывали коэффициент микробного дыхания ($Q_R = V_{\text{basal}} / V_{\text{SIR}}$) [Благодатская, Ананьева, 1996; Гарусов и др., 1999]. Численность УОМ определяли методом посева на агаризованные селективные среды и выражали как число колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 г абсолютно сухой почвы [Методы почвенной ..., 1991]. Содержание УВ в почве определяли на газожидкостном хроматографе "Кристаллюкс-4000", Россия, с капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором с использованием методики экстракции [Ларионова и др., 2005]. Линейный рост растений регистрировали на 11, 17, 37 и 48 дни, а биомассу надземной части – в конце вегетационного опыта.

Для статистической обработки результатов лабораторных и вегетационного опытов использовали стандартный метод дисперсионного анализа однофакторного комплекса [Доспехов, 1985]. Достоверность различий между вариантами опыта оценивали по величине HSP_{05} с использованием пакета прикладных программ Statistica 6.0.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

По результатам анализа исходный выщелоченный чернозем характеризовался как среднегумусированная среднеоккультуренная почва со слабнокислой реакцией среды.

Сравнение характеристик местной ЦСП с ЦСП St. Cloud (США), активно используемой в ремедиационных технологиях очистки почв и грунтов от органического загрязнения [Bowman, 2003], показало, что входящая в их состав цеолитовая компонента имеет близкую природу (клиноптиллолит/гейландит у местной ЦСП и клиноптиллолит у St. Cloud), но по содержанию цеолитов первая существенно более бедная (12% и 74%, соотв.). С

другой стороны, местная ЦСП содержит больше смектита (20% и 5%, соотв.), что обуславливает ее сходство с бентонитовыми глинами (до 65% монтмориллонита), а также больше кристобалита и кальцита. Образцы ЦСП имеют щелочную реакцию (рН 7,5), благоприятную для проявления мелиоративных свойств в почвенной среде. Сделан вывод о том, что исследуемая ЦСП преимущественно состоит из цеолитовой и глинистой компонент с преобладанием последней и представляет собой дешевую, экологически чистую и доступную в достаточно большом количестве породу, перспективную для изучения в сорбционных и биоремедиационных исследованиях.

2. РОЛЬ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КУЛЬТУРНЫХ РАСТЕНИЙ В БИОДЕГРАДАЦИИ ЭКЗОГЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОССТАНОВЛЕНИИ НАРУШЕННЫХ СВОЙСТВ ЗАГРЯЗНЕННОГО ВЫЩЕЛОЧЕННОГО ЧЕРНОЗЕМА

Оценка эффективности минеральных пород в отношении сорбционно-го связывания углеводородных поллютантов разных классов

С целью оценки вклада компонентов ЦСП – цеолитов и глинистых минералов - в сорбционное удерживание экзогенных УВ, изучение ее

Таблица 1. Величины и параметры сорбции углеводородов на сухих минеральных сорбентах

Сорбат	Сорбент	Уравнение БЭТ			Уравнение МГАБ				
		V_m , мкл/г	$S_{уд}$, м ² /г	R^2	V_S мкл/г при P/P_0				R^2
					0,2	0,4	0,6	0,8	
Бензол	Биклянская глина	26,3	54,2	0,92	30,8	41,6	55,8	80,3	0,95
	Кощаконская глина	24,3	50,1	0,95	25,1	32,4	41,1	54,3	0,97
	ЦСП местная	19,9	41,0	0,96	20,1	31,1	44,5	67,5	0,99
	ЦСП St. Cloud	7,4	15,3	0,80	7,5	10,0	13,9	22,2	0,99
Толуол	ЦСП местная	19,1	37,1	0,99	15,4	27,3	42,3	66,0	0,99
	ЦСП St. Cloud	5,5	10,7	0,94	5,9	8,2	11,8	20,2	0,97
п-Ксилол	ЦСП местная	16,5	30,5	0,98	13,9	26,9	44,0	72,2	0,99
	ЦСП St. Cloud	4,7	8,7	0,91	5,9	7,8	10,6	16,1	0,98
Гексан	ЦСП местная	23,5	42,6	0,97	14,6	29,0	48,5	82,7	0,99
	ЦСП St. Cloud	4,8	8,7	0,80	5,4	7,6	10,6	16,7	0,99
Изооктан	ЦСП местная	17,9	30,0	0,87	17,5	30,3	50,8	106,5	0,98
	ЦСП St. Cloud	5,7	9,6	0,99	5,1	7,3	11,1	21,9	0,87

V_m – объем монослоя, $S_{уд}$ – удельная поверхность, V_S – величина сорбции, R^2 – коэффициент корреляции в интервале $P/P_0 \in [0,05; 0,35]$ для уравнения БЭТ, $P/P_0 \in [0; 1]$ – для уравнения МГАБ.

сорбционных свойств проводили в сравнении с высокопроцентной ЦСП St. Cloud, США и местными бентонитовыми глинами на примере сорбции моноароматического бензола, табл. 1. Тип формы изотерм и их наилучшая аппроксимация предложенным нами ранее уравнением полислоистой сорбции МГАБ [Mishchenko et al., 2007] свидетельствовали о том, что не только местная ЦСП и бентонитовые глины, но и ЦСП St. Cloud проявляли себя по отношению к моноароматическому УВ как сорбенты, связывающие УВ по механизму поверхностной сорбции (адсорбции). При этом сорбционная емкость местной ЦСП была более чем в 3 раза выше, чем у ЦСП St. Cloud, а сорбция всех материалов уменьшалась в ряду: Биклянская глина > Кощаковская глина > местная ЦСП > ЦСП St. Cloud в соответствии с содержанием в них глинистых минералов (соотв. 90, 65, 24 и 6%). Увлажнение сорбентов до 3-5% мало повлияло на сорбцию бензола, однако при сильном (16-20%) увлажнении ее величины снизились более чем на порядок.

Далее была проведена сравнительная оценка сорбционной активности образцов местной ЦСП и ЦСП St. Cloud в отношении УВ разного типа: бензола, толуола и п-ксилола (ряд моноароматических УВ), и н-гексана и изоктана (ряд алифатических УВ), рис. 1А, табл. 1. Несмотря на разный диаметр молекул и различные электронные характеристики изученных УВ, величины их сорбции на местной ЦСП были достаточно близкими, причем существенно (в 2,4-4,6 раза) выше, чем на ЦСП St. Cloud, табл. 1. Низкая селективность сорбции УВ также указывала на механизм адсорбции и отсутствие выраженных явлений сорбции в микропорах и их специфического донорно-акцепторного взаимодействия с местной ЦСП.

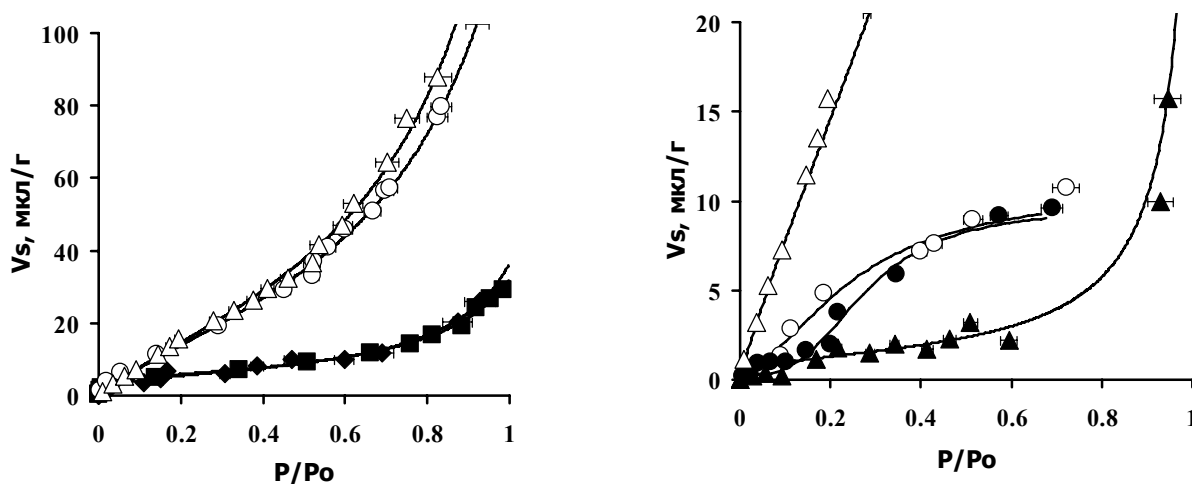


Рис. 1. Изотермы сорбции гексана (Δ , \blacklozenge , \circ) и п-ксилола (\square , \blacksquare). **А:** сухие цеолит-содержащие сорбенты – местная ЦСП (Δ , \square), ЦСП St. Cloud (\blacklozenge , \blacksquare) **Б:** сухие (\circ , Δ) и увлажненные (\bullet , \blacktriangle) сорбенты - Торф (\circ 0%, \bullet 20%), местная ЦСП (Δ 0%, \blacktriangle 16%).

Таким образом, было установлено, что местная ЦСП сорбционно активна в отношении УВ разной природы, главным образом, за счет присут-

ствия в ее составе большого количества глинистых минералов. Сорбционные емкости ЦСП в отношении алифатических УВ (от гексана до декана) практически одинаковы, а величины сорбции ароматических и алифатических УВ близки между собой, т.е. местная ЦСП не является селективным сорбентом. Сорбционное связывание УВ ЦСП протекает по механизму поверхностной сорбции (адсорбции), тогда как связывание линейных алифатических УВ в микропоровом пространстве ЦСП, т.е. ситовый (цеолитовый) эффект не наблюдается.

Влияние местной цеолитсодержащей породы на биологическую активность загрязненного выщелоченного чернозема и биodeградацию углеводородов

Определив сорбционные характеристики местной ЦСП в отношении алифатических и моноароматических УВ, далее в лабораторных опытах исследовали ее совокупный эффект как сорбента и мелиоранта в загрязненной индивидуальными УВ (н-тридеканом и п-ксилолом, 2%) - почвенной среде. (н-Тридекан был выбран для опытов с учетом его низкой летучести и установленной нами ранее тесной близости величин сорбции алифатических УВ на ЦСП [Мищенко, 2004]).

В выщелоченном черноземе был исследован эффект ЦСП (5 вес.%) на показатели респираторной активности, наиболее широко используемые при проведении биоиндикации загрязненной почвы (V_{basal} и V_{SIR}), и содержание остаточных УВ в почве - как прямого и ведущего показателя оценки эффективности биодеструкции УВ. Концентрация 2 вес.% соответствует средней степени загрязнения почвы, при которой рекомендовано применение приемов биостимуляции.

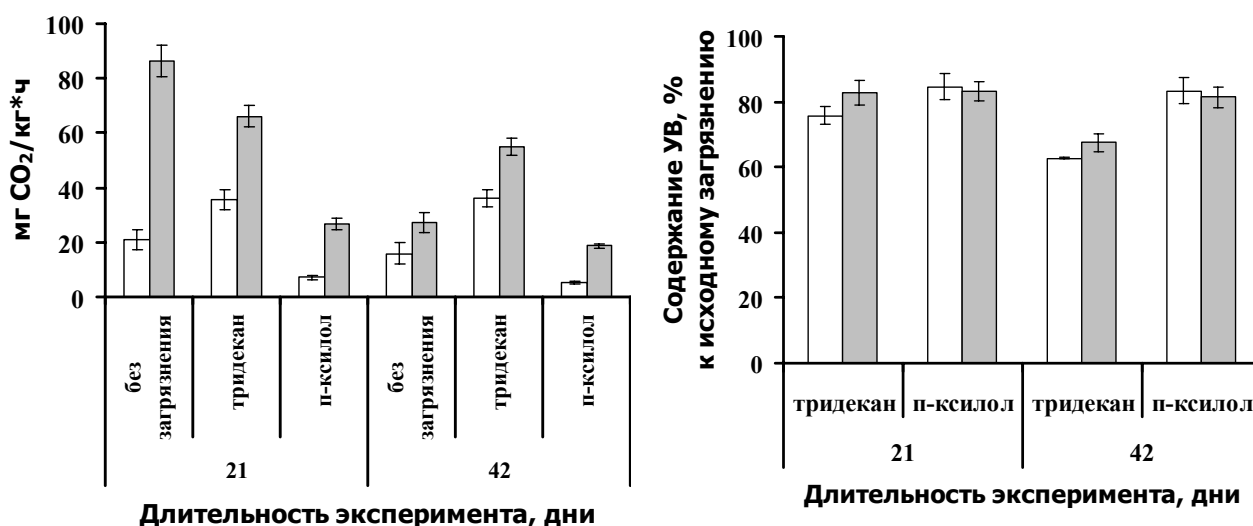


Рис. 2. Оценка активности базального дыхания (А, $HCP_{05} 11,2$) и содержания н-тридекана и п-ксилола (Б, $HCP_{05} 8,2$) (2%) в почве через три и шесть недель лабораторного опыта. □ Почва (контроль); ■ Почва с 5% ЦСП.

Влияние загрязнения почвы тридеканом и п-ксилолом на показатели V_{basal} и V_{SIR} было различным: в первом случае отмечали стимуляцию и базального, и субстрат-индуцированного дыхания (соотв. 71 и 29% к контролю), а во втором – их существенное снижение (66 и 80%), свидетельствовавшее о токсичности п-ксилола для почвенного микробоценоза через 3 недели опыта; через 6 недель наблюдали аналогичные эффекты. Однако независимо от типа УВ, в обоих опытах внесение ЦСП в загрязненную почву через 3 и 6 недель увеличило величины V_{basal} и V_{SIR} (возможно, из-за мелиорирующего действия минеральной породы), хотя и в разной степени, рис. 2А.

Как показали наши исследования, даже гидратированная до 16% ЦСП обладает сорбционной емкостью, достаточной для эффективного связывания УВ (V_s для ксилола на ЦСП 1,6-6,0 мкл/г). Это означает, что в условиях опыта по биостимуляции в почве, загрязненной п-ксилолом, до 25% и более его количества могло сорбционно связываться ЦСП, приводя к снижению токсичности почвенной среды. Обнаруженная нами более высокая чувствительность респираторной активности почвы, загрязненной п-ксилолом, к введению в нее ЦСП указывает на особую важность эффекта снижения токсичности почвы в случае ароматического УВ по сравнению с менее токсичным алифатическим тридеканом. Таким образом, сорбционные характеристики ЦСП позволяют объяснить его влияние на биodeградацию УВ, выявленное в этих опытах. Несмотря на повышение биологической активности загрязненной почвы в случае обоих УВ при внесении ЦСП, степень биodeградации алифатического тридекана при этом снижалась (на 5-7%), а моноароматического п-ксилола в течение всех шести недель опыта достоверно не изменялась, рис. 2Б. Основной причиной негативного влияния ЦСП на биodeградацию тридекана очевидно являлось сорбционное удерживание части этого УВ, снижающее его биодоступность.

Таким образом, по результатам респираторной активности установлено, что ЦСП увеличивает активность почвенного микробоценоза в вышеописанном черноземе. Однако, сопоставление с данными по содержанию в нем остаточных УВ (тридекана и п-ксилола) показывает, что активизация микробной деятельности главным образом связана с потреблением микроорганизмами компонентов почвенного органического вещества, а не самого поллютанта.

Сравнительная оценка эффективности минерального азотного удобрения, местной цеолитсодержащей породы и культурных растений в отношении биологической активности загрязненного выщелоченного чернозема и биodeградации н-тридекана

Далее в вегетационном опыте в условиях естественной освещенности и температуры было сопоставлено влияние ЦСП, 5% (местного мелиоран-

та и эффективного сорбента) и минерального азотного удобрения, 0,3 г N/кг почвы (источника минерального питания растений и микроорганизмов) на респираторную активность и степень биодegradации УВ, а также исследован эффект их использования совместно с культурными растениями на биостимуляцию и фиторемедиацию. Почву загрязняли менее токсичным н-тридеканом, при этом его доза была снижена до концентрации 1%, начиная с которой обычно рекомендуется использование растений в целях фиторемедиации [Brown et al., 2002; Collins, 2007]. Загрязнение почвы привело к выраженному фитотоксическому действию в отношении **роста и биомассы растений**. Для всех культур и всех вариантов почвенных сред (почва без добавок, с добавлением ЦСП и с NH_4NO_3) отмечали депрессию биомассы, за исключением гороха на почве, удобренной аммиачной селитрой, рис. 3. Наибольшую депрессию биомассы (в 4,4 раза) и линейного роста (в 2,2-2,4 раза) наблюдали для овса. По совокупности показателей биомассы и линейного роста устойчивость к загрязнению уменьшалась в ряду горох > кукуруза > овес.



Внесение в загрязненную почву ЦСП практически не оказало влияния на накопление зеленой массы всех культур и динамику их линейного роста. Напротив, аммиачная селитра способствовала заметному повышению этих показателей. Увеличение биомассы кукурузы на 17%, овса - на 20%, гороха - на 11% при внесении аммиачной селитры в отсутствие загрязнения свидетельствовало о дефиците доступного азота в выщелоченном черноземе. В загрязненной почве эффект от внесения азотного удобрения был на порядок больше; в результате депрессия роста и биомассы резко снизилась, а в случае гороха отсутствовали - в связи с частичным или полным восстановлением азотного питания растений, рис. 3.

Все исследованные растения способствовали значительному увеличению **респираторной активности** - как незагрязненной почвы (в 1,5-2 раза), так и в условиях загрязнения: величины V_{basal} под кукурузой, овсом и

горохом возросли соответственно на 67, 39 и 30% , а V_{SIR} – увеличились в вариантах с горохом (31%) и овсом (18%), рис. 4. Эффект внесения ЦСП повторился, как ранее в лабораторном опыте. Уменьшение V_{basal} и V_{SIR} на фоне ЦСП при переходе от незагрязненной к загрязненной почве под кукурузой, овсом и горохом (соотв. на 43, 8, 36% и 43, 29, 60%) указывало на то, что загрязнение выщелоченного чернозема тридеканом снижало эффективность ЦСП как мелиоранта, рис. 4.

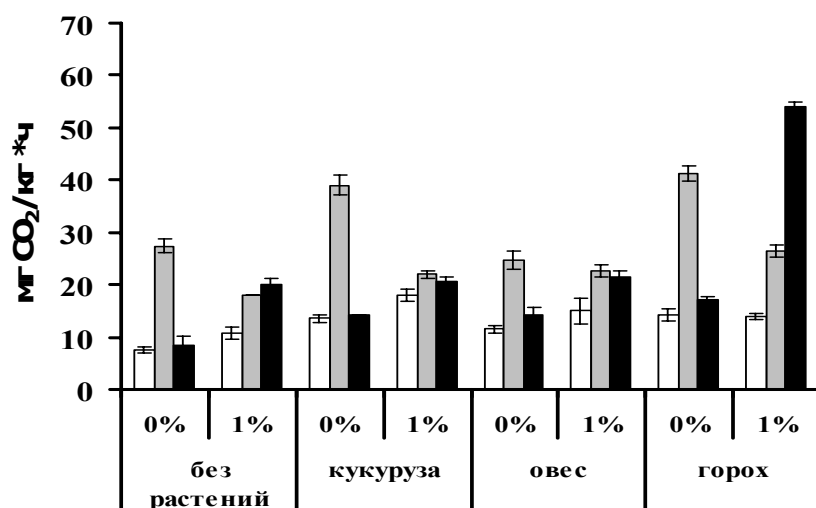


Рис. 4. Влияние загрязнения почвы, растений и внесенных материалов на активность базального (А, $HSP_{05} 1,9$) и субстрат-индуцированного (Б, $HSP_{05} 2,7$) дыхания почвы.

□ Почва;
 ■ Почва с 5% ЦСП;
 ■ Почва с минеральным азотом.

В условиях загрязнения стимулирующий эффект азотного удобрения в отношении V_{basal} в незасеянной почве был близким к эффекту ЦСП (85%), но при этом отмечен и существенный рост V_{SIR} (в 2 раза). На фоне кукурузы и овса внесение NH_4NO_3 также вызвало рост V_{basal} , хотя несколько меньший, рис. 4. Это, по-видимому, объясняется высокой конкуренцией за азот между микроорганизмами и растениями в загрязненной почве [Châineau et al., 2000; Merkl et al., 2005]. Подтверждением является резкое (в 3,9 раза) увеличение V_{basal} при добавлении аммиачной селитры под горох - наименее требовательную к азоту культуру. В отличие от V_{basal} , для V_{SIR} на фоне азота в загрязненной почве наблюдали эффект стимуляции

под всеми растениями (70-125%). Резкое увеличение его величины говорит о доступности азота для микроорганизмов в загрязненной почве - как под растениями, так и без них. Таким образом, в загрязненной почве добавление аммиачной селитры стимулировало активность почвенного микробоценоза в целом в большей степени, чем внесение ЦСП.

Величины *остаточного содержания тридекана* в почве в конце опыта показали высокую степень самоочищения слабокислого выщелоченного чернозема (в отсутствие внесенных ЦСП и азотного удобрения степень деградации тридекана через 7 недель составила 74% (остаточное содержание тридекана в почве 0,26%) и отсутствие фиторемедиационного эффекта растений кукурузы и гороха: к концу опыта содержание тридекана под этими растениями было больше, чем в почве без растений (соотв. 64 и 60%), рис. 5.

Рис. 5. Влияние внесенных материалов и растений на содержание тридекана в почве. *НСП₀₅ 2,1*

- Почва;
- Почва с 5% ЦСП;
- Почва с минеральным азотом.

Невысокий, но достоверный эффект фиторемедиации наблюдали только в варианте с овсом, где убыль тридекана в почве составила 78%. По степени биodeградации варианты с растениями расположились в следующем возрастающем ряду горох < кукуруза < овес, который противоположен ряду накопления биомассы указанными культурами: горох > кукуруза > овес. В связи с этим можно предположить, что основной причиной снижения биodeградации тридекана в почве под горохом и кукурузой является больший, чем в варианте с овсом, вынос биомассой биогенных элементов. Заметим, что из исследованных культур именно овес менее требователен к условиям выращивания, легче переносит кислые почвы (рН 5-6) и с успехом возделывается на глинистых и суглинистых почвах.

Загрязнение почвы вызвало рост *численности УОМ* (в 4,5 раза к контролю, $1,5 \cdot 10^6$ КОЕ/г); растения не оказали влияния на этот показатель; на фоне ЦСП в загрязненной почве численность УОМ тоже почти не увеличилась; тогда как внесение аммиачной селитры существенно (в 6-13 раз) стимулировало увеличение количества деструкторов тридекана, в том числе в вариантах с кукурузой, овсом и горохом. При этом в случае азотного удобрения тенденции изменения численности УОМ согласовывались с из-

менением респираторной активности почвы. На фоне внесенного NH_4NO_3 отмечали также снижение коэффициента микробного дыхания для почвы без растений, с кукурузой и овсом (соотв. с 0,39 до 0,36, с 0,69 до 0,35 и с 0,47 до 0,39), кроме варианта с горохом, где он возростал с 0,38 до 0,85.

Контроль *кислотности почвенной среды* в опыте позволил предположить, что среди факторов, вызывающих резкий (как и в лабораторном опыте) рост респираторной активности незагрязненной почвы на фоне ЦСП (рис. 4) роль “раскисления” выщелоченного чернозема не была определяющей. Заметим, что на фоне ЦСП, несмотря на увеличение pH во всех вариантах опыта, не отмечали ни увеличения численности УОМ в загрязненной почве, ни уменьшения депрессии биомассы и высоты растений – напротив, все эти показатели существенно улучшились на фоне азотного удобрения, не влиявшего на кислотность почвы. Сопоставление эффектов ЦСП и азотного удобрения показывает, что в выщелоченном черноземе, загрязненном 1% тридекана, для исследуемых растений и почвенных микроорганизмов лимитирующим фактором являлась доступность азотного питания, а не pH почвенной среды.

Обобщенный анализ влияния ЦСП на все определенные в конце вегетационного опыта характеристики загрязненной почвы показал, что его положительный эффект (как в вариантах с растениями, так и без них), главным образом, заключался в повышении почвенного pH (на 0,7-1,6), тогда как его влияние на респираторную активность почвы было не столь значительным, как в отсутствие загрязнения (рис. 4), а влияние на численность УОМ отсутствовало. В отличие от первых двух показателей, значения последнего согласовывались с данными по остаточному содержанию тридекана в почве (рис. 5), согласно которым внесение ЦСП ингибировало биodeградацию УВ в почве без растений, с кукурузой и овсом (убыль тридекана соотв. 56, 57 и 68%). Стимулирующее действие ЦСП на деструкцию тридекана было установлено нами только в варианте с горохом – возможно, в связи с его принадлежностью к семейству бобовых, способных к азотфиксации в почве.

В отличие от ЦСП *внесение минерального азота* в загрязненную почву значительно стимулировало активность базального и особенно субстрат-индуцированного дыхания (рис. 4) и рост численности УОМ, хотя кислотность почвы при этом достоверно не изменялась. Соотношение C:N при добавлении аммиачной селитры снижалось с 15,1 до 13,8. Исходя из этого, можно было предположить, что внесение азотного удобрения обеспечивает большую степень деградации УВ в почве. Это подтвердили данные по остаточному содержанию тридекана в почве (убыль на фоне азота под кукурузой, овсом, горохом и на почве без растений, соотв. 79, 85, 71 и 87% при остаточном содержании тридекана 0,21, 0,15, 0,29 и 0,13%). Заметим, что относительно варианта без растений на фоне NH_4NO_3 в почве под кукурузой и горохом наблюдали не стимуляцию, а ингибирование деграда-

ции тридекана. Возможно, эти результаты связаны с конкуренцией за биогенные элементы между растениями и микроорганизмами в условиях загрязнения УВ.

Таким образом, в отличие от ЦСП, внесение аммиачной селитры в загрязненный н-тридеканом выщелоченный чернозем вызвало достоверное усиление биodeградации УВ. Как показано выше, даже в условиях высокой влажности сорбционная емкость местной ЦСП достаточна для эффективного связывания алифатического УВ; в результате снижается биодоступность тридекана и падает степень его деградации. В заключение отметим, что ни местная ЦСП, ни аммиачная селитра не способствовали проявлению растениями эффекта фиторемедиации. Среди исследуемых культур фиторемедиационный эффект был установлен только для овса в варианте без использования почвенных добавок.

Роль торфа в снижении токсичности загрязненного выщелоченного чернозема и сравнение эффектов природного органического и минеральных материалов

Сорбционные свойства местного торфа и его эффективность как потенциального стимулятора биodeградации н-тридекана в почве были изучены в сравнении с местной ЦСП, как смеси минералов с высокой сорбционной активностью, и аммиачной селитрой, показавшей наилучший эффект биостимуляции.

Изотермы сорбции показали, что по сравнению с ЦСП сорбционная активность сухого торфа в отношении гексана была в 3-5 раз ниже, однако в отличие от ЦСП его увлажнение (до 20%) лишь незначительно снижало сорбцию (при $P/P_0 = 0,4$ на 5%), и, как результат, активность торфа в 2-4 раза превышала активность ЦСП, рис. 1Б. Причина таких различий заключалась в высокой гидрофобности торфа; она же обусловила и различный тип изотерм сорбции гексана для торфа и ЦСП. На образцах торфа изотермы аппроксимировались уравнением Хилла [Perutz et al., 1998], характерным для описания процессов абсорбции (поглощения в фазу органического вещества торфа) - а не уравнением МГАБ [Mishchenko et al., 2007], как для ЦСП, описывающим полислойную сорбцию на поверхности (адсорбцию). Эти результаты позволили предположить, что введение торфа в сухую или влажную почву должно уменьшить концентрацию в ней свободного поллютанта, а значит снизить токсичность почвенной среды для микроорганизмов и таким образом - стимулировать микробную деградацию УВ.

При сравнении эффектов торфа (5 вес.%, предварительно стерилизован) и аммиачной селитры (0,3 г N/кг) через 3 недели лабораторного опыта достоверное увеличение респираторной активности почвы, загрязненной 1% тридекана, наблюдали только на фоне внесенного минерального азота: рост V_{basal} и V_{SIR} соотв. 30 и 78%, рис. 6. При этом ни один из внесенных материалов не оказал достоверного влияния на остаточное содержание

тридекана - по-видимому, в связи с отмеченным ранее высоким потенциалом самоочищения выщелоченного чернозема [Larionova et al., 2004]. Только в конце опыта (на 6-й неделе) проявился эффект внесенных в почву материалов: аммиачная селитра и особенно торф достоверно усилили биодegradацию УВ (снижение соотв. на 76 и 80%), рис. 6.

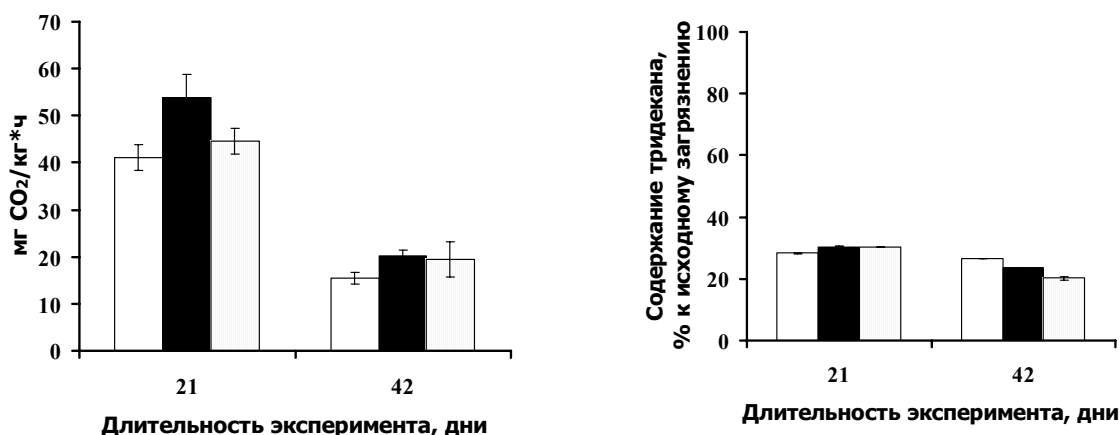


Рис. 6. Оценка активности базального дыхания (А, HCP_{05} 7,2) и содержания тридекана в почве (Б, HCP_{05} 0,5) в лабораторном опыте.

□ Почва; ■ Почва с минеральным азотом; ▨ Почва с 5% торфом.

Как уже было обсуждено выше (это подтверждают и данные литературы [Гилязов, 2003; Merkl et al., 2005]), усиление биодegradации УВ за счет минерального азотного удобрения (0,3 г N/кг почвы) связано с недостатком или недоступностью азота в загрязненной почве. Что же касается торфа, то в этом случае стимуляция дegradации тридекана, по-видимому, была связана с его синергическим действием: как активного абсорбента УВ, мелиоранта (улучшающего физико-химические характеристики тяжелосуглинистого выщелоченного чернозема, прежде всего, аэрацию) и органического удобрения (в первую очередь источника азота для УОМ; с торфом в почву было внесено 0,1 г N/кг аммиачного азота).

Итак, результаты проведенных исследований свидетельствуют об усилении процессов самоочищения выщелоченного чернозема от алифатического н-тридекана при внесении в почву и минерального азотного удобрения, и торфа. При этом наибольший положительный эффект достигнут при применении торфа.

ВЫВОДЫ

1. Местная цеолитсодержащая порода является активным сорбентом алифатических и моноароматических топливных углеводородов: в зависимости от влажности ее сорбционная емкость в 2-5 раз превышает емкость сорбции высокопроцентной цеолитсодержащей породы США. Установлено, что причиной ее высокой активности является присутствие в ее составе значительного количества высокодисперсных глинистых минералов.

2. В сравнении с цеолитсодержащей породой местный торф в 3-5 раза менее сорбционно активен в сухом состоянии, но в 2-4 раза более активен при увлажнении. Тип изотерм сорбции и способ их аппроксимации, активность сорбентов разного типа и эффект влажности свидетельствует о том, что сорбция углеводородов на цеолитсодержащей породе осуществляется по механизму поверхностной сорбции (адсорбции), а на торфе - преимущественно по механизму абсорбции (поглощения в органическую фазу).

3. Внесение цеолитсодержащей породы (5%) вызывает 1,2-3,7- кратный рост респираторной активности выщелоченного чернозема, загрязненного алифатическим н-тридеканом и моноароматическим п-ксилолом в концентрации 2%. Однако ее положительного влияния на содержание п-ксилола в почве не обнаружено, а в случае н-тридекана выявлено ингибирование его биodeградации.

4. В условиях загрязнения почвы н-тридеканом в концентрации 1% из изученных материалов - потенциальных биостимуляторов - аммиачная селитра (0,3 г N/kg) способствует значительному росту биологической активности и численности углеводородокисляющих микроорганизмов в почве, цеолитсодержащая порода снижает кислотность, а аммиачная селитра и торф (5%) - остаточное содержание н-тридекана. Положительный эффект аммиачной селитры на биodeградацию н-тридекана может быть связан с улучшением азотного питания растений и почвенных микроорганизмов, а эффект торфа - с его действием как активного абсорбента углеводородов, мелиоранта и органического субстрата.

5. Из исследованных растений горох характеризуется наибольшей устойчивостью к загрязнению почвы 1% н-тридекана, а овес - небольшим фиторемедиационным эффектом. Посев растений в удобренную аммиачной селитрой почву не способствует дополнительному усилению биodeградации н-тридекана.

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Для усиления биodeградации экзогенных алифатических углеводов в загрязненном (1%) тяжелосуглинистом выщелоченном черноземе рекомендуется внесение местного торфа (5 вес.%, Мамадышский район РТ), а также минерального азотного удобрения (аммиачная селитра, 0,3 г N/кг) при раздельном и совместном с растениями овса использовании.

2. Вопрос о перспективности применения местной цеолитсодержащей породы (5%) в качестве почвенной добавки в выщелоченном черноземе требует дополнительного исследования при уровне загрязнения углеводов породами более 2%.

3. Для поддержания роста растений и усиления активности микробной популяции, способной к деструкции углеводов в загрязненном выщелоченном черноземе, дозы используемого для биостимуляции азотного удобрения должны превышать стандартные дозы, рекомендуемые агрохимической службой (0,1-0,15 г N/кг), по крайней мере, в 2 раза.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Архипова, Н.С. Фитотоксичность выщелоченного чернозема, загрязненного н-тридеканом, и влияние удобрений и мелиорантов на его деградацию в почве [Текст] / Н.С. Архипова, А.П. Денисова, И.П. Бреус // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2007. - №12. – С. 87-90.
2. Неклюдов, С.А. Мониторинг и восстановление почв, загрязненных нефтяными углеводородами (обзор). Экологическая ситуация в Европейских странах и организация деятельности в области охраны и восстановления почв и грунтовых вод [Текст] / С.А. Неклюдов, А.П. Денисова, И.П. Бреус // Технологии нефти и газа. – 2007. - №6 – С. 26-34.
3. Денисова, А.П. Биологическая активность почвы, загрязненной углеводородами [Текст] / А.П. Денисова, А.Ф. Хайруллина, Н.С. Архипова, И.П. Бреус // Технологии нефти и газа. – 2007. - №4. – С. 25-32.
4. Breus, I. Adsorption of volatile hydrocarbons on natural zeolite-clay material [Text] / I. Breus, A. Denisova, S. Nekljudov, V. Breus // Adsorption. – 2008. – V. 14, N (4-5). - P. 509-523.
5. Denisova, A. Phytotoxicity and respiratory activity of leached chernozem contaminated by hydrocarbons [Text] / A. Denisova, N. Archipova, I. Breus // Environ. Radioecol. and Appl. Ecol. - 2008. - V. 14, N 1. - P. 23-34.

Материалы и тезисы конференций:

1. Денисова (Кривошеева), А.П. Модифицирование природных цеолитов и оценка сорбционной активности органомодифицированных сорбентов

- [Текст] / А.П. Денисова (Кривошеева) // Рациональное природопользование: Материалы Всеросс. конф. – Ярославль: ЯрГУ, 2005. - С. 86-91.
2. Larionova, N. The tolerance of different cultural and wild plants to soil hydrocarbon contamination and their suitability for bioindication and phytoremediation [Text] / N. Larionova, A. Krivosheeva, I. Breus // Экология и биология почв: проблемы диагностики и индикации: Материалы Международ. науч. конф. - Ростов-на-Дону: РГУ, 2006. - С. 546-548.
 3. Кривошеева, А.П. Влияние углеводородного загрязнения на прорастание семян растений и биологическую активность почвы [Текст] / А.П. Кривошеева // Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах: III Всеросс. Науч. конф. мол. ученых. - Краснодар: Просвещение-Юг, 2006. - С. 16-17.
 4. Хайдарова, Г.Г. Влияние природных сорбентов на биологическую активность выщелоченного чернозема, загрязненного п-ксилолом [Текст] / Г.Г. Хайдарова, А.П. Кривошеева // Биология - наука 21-го века: Сб. тезисов 10-ой Пущинской школы - конф. мол. ученых. - Пущино, 2006. – С. 241.
 5. Krivosheeva, A. The influence of Zeolite containing material on the respiratory activity of a leached chernozem contaminated by hydrocarbons [Text] / A. Krivosheeva, N. Archipova, V. Breus, G. Khaidarova, and I. Breus // 7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites: Book of Abstracts. - Socorro, New Mexico, USA, 2006. - P.150-151.
 6. Mishchenko, A. The investigation of Zeolite containing material as a potential sorbent against petroleum hydrocarbons [Text] / A. Mishchenko, A. Krivosheeva, V. Breus, S. Neckludov, and I. Breus // 7th International Conference on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites: Book of Abstracts. - Socorro, New Mexico, USA, 2006. - P. 178-179.
 7. Денисова (Кривошеева), А.П. Исследование влияния удобрений, мелиорантов и устойчивых растений на биodeградацию экзогенных углеводородов в почве [Текст] / А.П. Денисова (Кривошеева), А.Ф. Хайруллина, Н.С. Архипова, И.П. Бреус // Современные проблемы загрязнения почв: Сб. материалов II Международная науч. конф. – М.: МГУ, 2007. - С. 271-275.
 8. Хайруллина, А.Ф. Влияние удобрений и мелиорантов на биопродуктивность и численность углеводородокисляющих микроорганизмов в условиях углеводородного загрязнения почвы [Текст] / А.Ф. Хайруллина, А.П. Денисова, Н.С. Архипова // Почвы России. Проблемы и решения.: Материалы Всеросс. конф. "X Докучаевские молодежные чтения России". – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2007. - С. 118-119.
 9. Денисова, А.П. Влияние углеводородного загрязнения на биологическую активность чернозема выщелоченного [Текст] / А.П. Денисова, А.Ф. Хайруллина, Н.С. Архипова, И.П. Бреус // Экология биосистем:

проблемы изучения, индикации и прогнозирования: Сб. материалов Междунар. научно-практич. конф. Часть 1. – Астрахань: АГУ, 2007. – С. 117-118.

10. Breus, I. Vapor-phase sorption of volatile hydrocarbons on zeolite-clay material, natural and surfactant-modified [Text] / I. Breus, A. Denisova, S. Nekljudov, V. Breus // Book of Abstracts of FOA9 – 9th International Conference on Fundamentals of Adsorption. - Giardini Naxos, Sicily, Italy. – 2007 – P. 331.
11. Denisova, A. The influence of nitrogen fertilizer and zeolite-containing material on microbial activity of hydrocarbon contaminated leached chernozem [Text] / A. Denisova, A. Hairullina, I. Breus, N. Archipova, V. Breus, N. Antsyshkina // ConSoil 2008: Proceed. of 10th Internat. FZK/TNO Conf. on Contaminated Soil. - Milano, Italy, 2008. - 6 pp.
12. Breus, I. Vapor phase sorption on soil organic matter components: Influence of moisture and type of organic contaminant [Text] / I. Breus, A. Denisova, S. Nekljudov, L. Ivanova, V. Breus, D. Tunega // EuroSoil 2008: Soil–Society–Environment: Book of Abstracts of Internat. Congress of European Soil Scientists. - Vienna, Austria, 2008. - P. 244-245.